91-018803/03 A85 L03 V04 SHIE 28.04.89;
SHINETSU CHEM IND KK *JO 2291-191-A
28.04.89-JF-111586 (30.11.90) B32b-15/08 C23g-05 H05k-03/06
Mfr. of substrate for flexible printed circuit - by laminating metal foil on heat resistant plastic film via adhesive, setting and surface treating with low temp. plasma
C91-008023

A(11-C1C, 11-C2, 12-E7A, 12-S6B, 12-S6C) L(3-H4E3)

Substrate is made by laminating metal foil on one side or both sides of a heat resisting plastic film with thermosetting adhesive, setting the adhesive, and surface treating the laminated metal surface by low temp. plasma of inorganic gas.

USE - For making printed circuit boards, reducing plating defects and soldering defects, improving yield of substrate. (4pp Dwg.No.0/0)

⑲日本国特許庁(JP)　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)　平2-291191

⑤Int. Cl.⁵		識別記号	庁内整理 号
H 05 K	3/06	B	6921-5E
B 32 B	15/08	J	7148-4F
C 23 G	5/00		8722-4K
// H 05 K	3/38	B	6835-5E

⑬公開　平成2年(1990)11月30日

審査請求　未請求　請求項の数 1　(全4頁)

⑭発明の名称　フレキシブル印刷回路用基板の製造方法

⑳特　願　平1-111586

㉒出　願　平1(1989)4月28日

㉓発明者　栄口　吉次　茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地　信越化学工業株式会社高分子機能性材料研究所内

㉔発明者　黒田　幸一　茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地　信越化学工業株式会社高分子機能性材料研究所内

㉕出願人　信越化学工業株式会社　東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉖代理人　弁理士 山本 亮一　外1名

明　細　書

1．発明の名称

フレキシブル印刷回路用基板の製造方法

2．特許請求の範囲

耐熱性プラスチックフィルムの片面または両面に金属箔を熱硬化性接着剤で積層し硬化させた後、積層金属箔を酸素ガスの低温プラズマにより表面処理することを特徴とするフレキシブル印刷回路用基板の製造方法。

3．発明の詳細な説明

（産業上の利用分野）

本発明はプリント回路などに使用されるフレキシブル印刷回路用基板の製造方法に関するものである。

（従来の技術とその問題点）

近年エレクトロニクス製品の軽量化、薄肉化、小型化、高機能化が進むとともにプリント基板の需要が多くなり、なかでもフレキシブルプリント基板は、その使用範囲が広がり、需要がますます伸びている。これに伴ないフレキシブルプリント基板には高機能化、ファインパターン化、品質の均一化をはじめコストダウンなどが要求されている。

一般にフレキシブルプリント基板は次の工程

1)金属箔に印刷法、レジスト法、ドライフィルム法による回路の書きこみ、

2)エッチング加工による回路の形成

3)インク、レジストなどの剥離

4)オーバーレイフィルム加工

5)メッキ

6)半田づけ

によって製造されるが両面板製品については、これ以外に前もってスルーホール加工と表面回路のためのスルホールメッキ工程がある。最近のフレキシブルプリント基板は高機能化、高密度化からさらに部品実装にまで進展しているため、プリント回路の加工はさらに複雑化している。すなわち、回路のファインパターン化、メッキ工程、半田づけなどがますます多くなり、それらの品質が

層間の信頼、性に大きな影響を与えるため、各々の工程において、プリント基板表面、特に回路を含む金属面の完全な清浄化が不可欠であるとされる。具体的には、これが印刷工程におけるインクの密着性、エッチング性、メッキの均一化、半田のり性、カバーレイフィルムおよびシート材の密着性に大きな関係がある。金属面に汚れ、油脂などがあると水をはじいてメッキがのらない、半田がつきにくいなどの問題が発生する。したがって、あらかじめ、研磨、ソフトエッチング、酸洗浄などの前処理が必要となってくる。またそれらの処理を施しても部分的に残り易い汚れなどが発生し、メッキや半田づけ不良などが収率低下に結びつくなどの問題があり、その解決が求められていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は上記問題点を解決するため鋭意検討した結果、耐熱性プラスチックフィルムの片面または両面に金属箔を熱硬化性接着剤で積層し硬化させた後、積層金属面を希ガスの低温プラズマにより表面処理すれば、表面　清浄化、表面の濡れおよび表面張力の増加が得られ、これによって従来の問題点が一挙に解決されることを見出し、本発明に至った。

本発明の目的は表面清浄化された高品質のフレキシブル回路用基板の製造方法を提供することであり、これは特許請求の範囲に記載の方法によって達成される。

以下これについて詳細に説明する。

本発明で使用する耐熱性プラスチックフィルムとしては電気絶縁性を有するポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリスルフィドフィルム、ポリパラバン酸フィルム、ポリエステルフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルフィルムなどが挙げられる。次に熱硬化型の耐熱性接着剤としては、耐熱性プラスチックフィルムと金属箔とをはり合せるものであるため、接着性が高くかつ半田などの使用に耐える耐熱性が必要とされ、これにはエポキシ樹脂、NBR-フェノール系樹脂、フェノールーブチラール系

樹脂、エポキシ-NBR系樹脂、エポキシーフェノール系樹脂、エポキシーナイロン系樹脂、エポキシーポリエステル系樹脂、エポキシーアクリル系樹脂、ポリアミドーエポキシーフェノール系樹脂、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂などが例示される。接着剤層の厚さは5～30μmが好ましい。

本発明で使用する上述の耐熱性プラスチックフィルムと積層される金属箔としては銅箔、アルミニウム箔、鉄、ニッケル箔などを挙げることができる。一般に印刷回路用としては銅箔が主体であり、圧延および電解銅箔が使用される。厚みは18～70μmが多く使用される。

上記耐熱性プラスチックフィルムと金属箔の貼り合せ方法については公知の方法により実施すればよい。一般的には耐熱性プラスチックフィルムに接着剤をロールコーターなどにより塗布し、インラインのドライヤーで溶剤を蒸発させて除去し、半硬化の状態で加熱した熱ロールにより金属箔と熱圧着させて連続的に積層しフィルムを製造する。両面品についてはさらに上記の工程をもう一度行い、接着剤塗布、乾燥および金属箔との圧着により積層し製造する。

以上のように積層した基板は接着剤を硬化し、物性を向上させるために、80～200 ℃で1～数10時間キュアーオーブン中などで加熱処理させる。これまでの工程において、例えば接着剤塗布後の溶剤除去工程中に揮発性成分が銅箔に付着する、ラミネートゴムロールなど各種のロールと接触する、さらに接着剤硬化工程におけるキュアー炉中で発生する揮発成分が銅箔に付着するなどのため基板の金属箔表面が汚れる機会が多い。これは樹脂の有機性残留などが付着するためと思われる。この汚れが金属箔の表面張力、水濡れ性などの低下、印刷特性、メッキ濡れ性などの不良に結びつくので、本発明では金属箔を清浄化し、表面張力を向上させるべく、前述の接着剤硬化後の積層フィルム　金属箔を希ガス　低温プラズマによる表面処理を行う　である。

この低温プラズマ処理の方法としては、減圧可

…ズマ処理装置内に樹脂フィルムを通し、装置内を酸素ガスの雰囲気として圧力0.001～10トル、好ましくは0.01～1トルに保持した状態で電極間に0.1～10KV周波の直流あるいは交流を印加してグロー放電させることにより、酸素ガスの低温プラズマを発生させ、樹脂フィルムを移動させながら表面を連続的にプラズマ処理する。プラズマ処理時間はおおむね0.1～100秒とするのが好ましい。酸素ガスとしてはヘリウム、ネオン、アルゴンなどの不活性ガス、酸素、空気、一酸化炭素、空気などが使用される。上記のプラズマ処理により、樹脂の有機性汚れなどが除去および／または表面改質され、親水性と表面張力が向上し、濡れ性が高まるものと思われる。

以下実施例と比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明における表面の濡れに関する評価は、汚れが発生しているところは水をはじくので金属箔を水に浸し、その濡れ性をみて以下の方法で行なった。

評価方法

1)水濡れ性

基板を300×300mmにカットし、水中に10秒浸漬後取り出し、金属箔を上面にし水平に30秒間静置した後、水で濡れている面積（水をはじいていない部分）により下記のように評価する。

○：全面100％濡れている（はじきがない）

○：80～100％濡れている

△：60～80％濡れている

×：60％以下濡れている

2)経時変化

処理サンプルを60℃のオーブンに入れ所定日数後に取り出し、上記水濡れ性を測定する。

処理日数：10日、30日、50日

3)印刷インキ密着性

基板の金属箔にスクリーン印刷によりレジストインクを印刷し、塩膜の密着性（ゴバン目密着）テストを行う。

100/100：密着良好

0/100：全面剥離する

（実施例1～16，比較例17～18）

35μmのポリイミドフィルムにエポキシ系樹脂接着剤を乾燥後の厚さが20μmになるようにロールコーターにて塗布し、80℃×2分，120℃×5分加熱乾燥後、35μm電解銅箔JTC（日本鉱業社製、商品名）を温度140℃、線圧10kg/cm、速度2m/分でロールラミネータ（スチールロールとシリコーンゴムロールの組合せ）により加熱圧着し、ロール状に巻取り、片面のフレキシブル銅張り積層フィルム中間品を調製した。また両面品については更に上記工程を通し、片面品のポリイミド面に接着剤を塗布乾燥後、上記同様に電解銅箔を加熱圧着し両面中間品を調製した。次に得られた積層品を熱風循環式のオーブン中にセットし、160℃×5時間キュアーし、片面および両面の銅張り積層フィルムを得た。これを連続プラズマ処理装置によりプラズマ処理を行った。条件は真空度0.1トルにて酸素を1.8ℓ／分で供給し、印加電圧2kV、110KHzで表－1，2，3に示す入力および処理スピードで行った。

装置は電極板4本を円筒状に配置し、電極を外側に40mmの距離でフィルムを電極の外周にそって移動させ処理を行った結果、銅箔の水濡れ性、経時変化および印刷インキ密着性は片面品については表－1，両面品については表－2，3に示す通りであった。また比較例としてプラズマ未処理のフィルムについても前述同様の評価を行った。その結果を表－3に示す。

（発明の効果）本発明は、耐熱性プラスチックフィルムの片面または両面に金属箔を熱硬化性接着剤で積層し硬化させた後、積層金属箔を酸素ガスの低温プラズマにより表面処理することを特徴とするフレキシブル印刷回路用基板の製造方法を要旨とし、本方法により製造されたフレキシブル印刷回路用基板は金属箔表面が完全に清浄化され、表面張力が増加しているため、印刷工程におけるインクの密着性、エッチング性、メッキの均一化、半田のり性、カバーレイフィルムおよびレート材の密着性などが改善され、従来の問題、ソフト

エッチング、箔剥技等などの前処理工程を一部省略してもメッキ不良、半田付け不良が減少し、基板の収率向上、製造工程の簡略化となり、総合上極めて利用価値が高い。

表－1　実施例(No.1 ～No.6)

No.	1	2	3	4	5	6
基板	片面品	両面	〃	〃	〃	〃
プラズマ条件						
処理電力 (kw)	10	10	20	20	30	30
処理スピード (m／分)	20	30	30	40	50	60
物性評価						
銅箔の水濡れ性	○	○	○	○	○	○
印刷インキ密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
経時変化						
水濡れ性						
10日	○	○	○	○	○	○
30日	○	○	○	○	○	○
50日	○	○	○	○	○	○

表－2　実施例(No.7 ～No.12)

No.	7	8	9	10	11	12
基板	両面品	両面	〃	〃	〃	〃
プラズマ条件						
処理電力 (kw)	5	5	10	10	20	20
処理スピード (m／分)	10	20	10	20	30	40
物性評価						
銅箔の水濡れ性						
A面	○	○	○	○	○	○
B面	○	○	○	○	○	○
印刷インキ密着性						
A面	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
B面	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
経時変化						
水濡れ性						
10日	○	○	○	○	○	○
30日	○	○	○	○	○	○
50日	○	○	○	○	○	○

表－3　実施例(No.13～16)、比較例(No.17～18)

No.	13	14	15	16	17	18
基板	両面品	両面	〃	〃	片面	両面
プラズマ条件						
処理電力 (kw)	5	1	1	0.5	なし	なし
処理スピード (m/分)	30	30	60	60	なし	なし
物性評価						
銅箔の水濡れ性						
A面	○	○	○	○	×	×
B面	○	○	○	○	—	×
印刷インキ密着性						
A面	100/100	100/100	100/100	100/100	80/100	90/100
B面	100/100	100/100	100/100	100/100	—	80/100
経時変化						
水濡れ性						A B
10日	○			○	×	× ×
30日	○	○	○	△	×	× ×
50日	○	○	△	×	×	× ×

English Translation of Japanese

Patent Laying-Open No. 2-291191

Specification

1. Title of the Invention

Method of Manufacturing Flexible Printed Circuit Board

2. Scope of Claim for Patent

A method of manufacturing a flexible printed circuit board characterized in that metal foils are layered using a thermosetting adhesive on one or both surfaces of a heat resistant plastic film followed by curing, and then the layered metal surfaces are treated by low-temperature plasma of an inorganic gas.

3. Detailed Description of the Invention

[Applicable Field in the Industry]

The present invention relates to a method of manufacturing a flexible printed circuit board used for a printed circuit or the like.

[Prior Art and the Associated Problems]

In recent years, as electronics have come to be reduced in weight, thinner or miniaturized and have higher performance, printed boards are in great demand, particularly flexible printed boards are for the various uses. Accordingly, there

exists a demand for flexible printed boards which have higher performance, a finer pattern and uniform quality and can be manufactured less costly.

A flexible printed board is generally manufactured by the following steps:

1) writing a circuit pattern on a metal surface by means of printing, resist or dry film process;

2) forming the circuit by etching;

3) removing ink, resist or the like;

4) cover lay film processing;

5) plating; and

6) soldering.

Meanwhile, the product having metal layers on both surfaces additionally requires the steps of previously producing through-holes and through-hole-plating to provide for conduction between the top and bottom surfaces. Recently, as the flexible printed board which has high performance and a high density has now come to be packaged with components, the processing of the printed circuit is more complicated. More specifically, circuit patterns have become finer, more steps of plating and soldering are involved, and the results of these processings greatly influence the performance and yield of the circuit. Therefore, in each step, the surface of the printed board, particularly the metal surface to write a circuit must be completely cleaned. More specifically, how

well the surface is cleaned is greatly related to the adhesiveness of ink, the evenness of plating, solderability, and the adhesiveness of the cover lay film and sheet material. A contaminated metal surface with an oil film repels water and makes plating or soldering difficult. Thus, pretreatment such as grinding, soft etching and cleaning with solvent are necessary. Even after such treatment, partial persisting taint could be left, which causes incomplete plating or soldering and a lower yield results.

[Means for Solving the Problems]

The inventors eagerly studied how to solve the above described problems, and made the present invention, in other words have found out that the problems associated with the prior art are solved at a time by providing and curing a metal foil on one or both surfaces of a heat resistant plastic film with a thermosetting adhesive, treating the metal surfaces with low-temperature plasma of an inorganic gas for the purpose of cleaning the surfaces, and increasing the wetting and tension of the surfaces.

It is an object of the present invention to provide a method of a high quality flexible circuit board having cleaned surfaces, and the object is achieved by the method as recited in the scope of claim for patent.

The invention will now be detailed.

The heat resistant plastic film according to the

invention can include an electrically insulating film of for example polyimide, polyamide, polysulfide, polyparabanic acid, polyester, polyethersulfone or polyetherether. The thermosetting type heat resistant adhesive used to join the heat resistant plastic film and metal foils should have high adhesiveness and resistance against heat during soldering, and may be epoxy resin, NBR-phenol based resin, phenol-butyral based resin, epoxy-NBR based resin, epoxy-phenol based resin, epoxy-nylon based resin, epoxy-polyester based resin, epoxy-acrylic resin, polyamide-epoxy-phenol based resin, polyimide based resin, acrylic resin and silicone based resin. The adhesive is applied preferably into a thickness in the range from 5μm to 30μm.

The metal foils provided on the heat resistant plastic film according to the present invention can include copper, aluminum, iron, and nickel foils. In general, rolled and electrolyzed copper foils are mostly used for printed circuits. The thickness is often in the range from 18 μm to 70 μm.

The heat resistant plastic film and the metal foils are joined by a known-method. In general, the heat resistant plastic film is coated with an adhesive by a roll coater, the solvent is evaporated and removed using an in-line drier, a metal foil is thermally joined under pressure onto the film using a heated pressure (heat) roller in the half cured state, and the metal foils are continuously provided. The product

having metal foils on both surfaces is produced by conducting the above process one more time, in other words application of the adhesive, drying and pressure rolling the film and the metal foils.

The board with the metal layers is heated and matured in a cure oven at a temperature in the range from 80°C to 200°C for 1 to several tens of hours for the purpose of curing the adhesive and improving the physical properties. During the process up to this point, the surface of a metal foil may be contaminated on a number of occasions, for example, when a volatile component sticks to the copper surface during removing the solvent after the application of the adhesive, when the metal surface is in contact with various rolls such as laminated rubber roll, and when a volatile component generated in the cure oven sticks to the metal surface during curing the adhesive. This is probably because a very thin organic film forms on the surface. The contamination adversely affects the surface tension, water wettability, printing characteristics, the plating wettability of the metal surfaces, and therefore according to the invention, the metal surfaces of the film is treated by low-temperature plasma of an inorganic gas after the curing of the adhesive as described above in order to clean the surfaces and improve the surface tension.

According to the method of treating by the low-temperature plasma, the film is passed through a pressure-reducible low-temperature plasma treatment device, in which the pressure is maintained in the range from 0.001 torr to 10 torr, preferably in the range from 0.01 torr in the atmosphere of an inorganic gas, D.C. or A.C. current about in the range from 0.1 to 10 KV is applied between electrodes to cause glow discharge, the low-temperature plasma of the inorganic gas is generated, and the film is moved to continuously treat the surfaces with the plasma. The plasma treatment preferably lasts for 0.1 to 100 seconds. The inorganic gas used may be an inert gas such as helium, neon and argon, oxygen, nitrogen, carbon monoxide or air. The plasma treatment removes the contamination such as thin organic film formed on the surfaces and/or improves the surface state, and the hydrophilic property and surface tension improve as well as the wettability.

The present invention will be more specifically described by referring to embodiments and comparison examples, but the invention is not limited to these embodiments.

According to the invention the cleaned state of the surfaces was evaluated based on the wettability of the metal foils after being soaked in water, because the position with contamination repels water.

Method of Evaluation

1) Wettability

The board is cut out into a 300 × 300mm square, immersed in water for 10 seconds, then let stand horizontally with its metal surface facing up for 30 seconds, and the wet area (which does not repel water) is evaluated as follows.

◎: 100% (the entire surface) wet (no repelling)

○: 80 to 100% wet

Δ : 60 to 80% wet

×: 60% or less wet

2) Change with Time

A treated sample is placed in an oven at 50°C, and taken out a prescribed number of days later, and the wettability of the sample is measured as defined above.

Number of days for treatment: 10, 30 and 50 days

3) Adhesiveness of Printing Ink

The metal surface of the board is printed with resist ink by screen printing and the adhesiveness of the coated film (matrix adhesiveness) is tested.

100/100: adhered well

0/100: come off entirely

(Embodiments 1 to 16, comparison examples 17 to 18)

An epoxy based resin adhesive was coated on a 25μm thick polyimide film by a roll coater into a thickness of 20μm when dried, and dried by heating at 80°C for 2 minutes, and 120°C

for 5 minutes, a 35μm thick electrolyzed copper foil JTC (Nihon Kogyo Sha, trade name) was then thermally press-rolled contacted thereto using a roll laminater (combination of a steel roll and a silicone rubber roll) at a temperature of 140°C, under a line pressure of 10kg/cm and at a speed of 2m/min, followed by winding into a roll to produce a multilayer film intermediate product having its one surface laminated with a flexible copper foil. For the product having both surfaces with metal, the above one surface metal product was additionally coated with an adhesive on its polyimide surface followed by drying, and was provided with an electrolyzed copper foil by pressure (heat) rolling to obtain the both surface intermediate product. Thus obtained product was placed in a convection type oven, cured at 160°C for 5 hours, and the film having its one surface or both surfaces laminated with copper resulted, which was subjected to plasma treatment using a continuous plasma treatment device. In the treatment, oxygen was supplied under a reduced pressure of 0.1 torr at 1ℓ/min, and voltage at 2kV and 110KHz was applied at input and treatment speeds as given in Tables 1, 2 and 3.

In the device, four electrodes were disposed in a cylindrical manner, the film was moved for treatment along the outer periphery of the electrodes at the distance of 40mm apart from the electrodes, and the water wettability, and change with time of the copper surface and the adhesiveness of

printing ink were as given in Table 1 for the single surface product and in Tables 2 and 3 for the both surface product. Films not treated with plasma were also similarly evaluated as comparison examples, the result of which is given in Table 3.

[Effect of the Invention]

The present invention is directed to a method of manufacturing a flexible printed circuit board characterized in that onto one or both surfaces of a heat resistant plastic film, metal foils are joined by a thermosetting adhesive followed by curing, and the metal surfaces are treated by low-temperature plasma of an inorganic gas. The flexible printed circuit board manufactured according to the method has completely cleaned metal foil surfaces, and improved surface tension, and theretofore the adhesiveness of ink, wettability, evenness in plating, solderability, and the adhesiveness of cover lay film and a sheet material are improved. As a result, plating and soldering faults are reduced even if part of pretreatment steps including grinding, soft etching and cleaning with solvent as conventionally performed are omitted, the board yield improves, the manufacturing process can be simplified and therefore the invention is highly applicable in the industry.

Table 1 Embodiments 1-6

No.	1	2	3	4	5	6
Board	single-faced	single-faced	single-faced	single-faced	single-faced	single-faced
Plasma Conditions						
Power (kw)	10	10	20	20	30	30
Speed (m/min.)	20	30	30	40	50	60
Evaluation of Physical Properties						
Wettability of Copper Surface with Water	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Adhesiveness of Printing Ink	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Change with Time Wettability with Water						
10 days later	◎	◎	◎	◎	◎	◎
30 days later	◎	◎	◎	◎	◎	◎
50 days later	◎	◎	◎	◎	◎	◎

Table 2 Embodiments 7-12

No.	7	8	9	10	11	12
Board	double-faced	double-faced	double-faced	double-faced	double-faced	double-faced
Plasma Conditions						
Power (kw)	5	5	10	10	20	20
Speed (m/min.)	10	20	10	20	30	40
Evaluation of Physical Properties						
Wettability of Copper Surface with Water						
Side A	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Side B	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Adhesiveness of Printing Ink						
Side A	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Side B	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Change with Time Wettability with Water						
10 days later	◎	◎	◎	◎	◎	◎
30 days later	◎	◎	◎	◎	◎	◎
50 days later	◎	◎	◎	◎	◎	◎

Table 3 Embodiments 13-16, Comparison Examples 17-18

No.	13	14	15	16	17	18
Board	double-faced	double-faced	double-faced	double-faced	single-faced	double-faced
Plasma Conditions						
Power (kw)	5	1	1	0.5	none	none
Speed (m/min.)	30	30	50	50	none	none
Evaluation of Physical Properties						
Wettability of Copper Surface with Water						
Side A	◎	◎	◎	○	×	×
Side B	◎	◎	◎	○	-	×
Adhesiveness of Printing Ink						
Side A	100/100	100/100	100/100	100/100	60/100	50/100
Side B	100/100	100/100	100/100	100/00	-	60/100
Change with Time Wettability with Water						A B
10 days later	◎	◎	◎	○	×	××
30 days later	◎	○	○	△	×	××
50 days later	○	○	△	×	×	××